

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-159621

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

A61K 6/083

A61K 6/08

(21)Application number : 10-342460

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1998

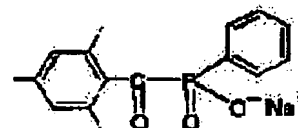
(72)Inventor : TERAOKA EIICHI  
OKADA KOICHI  
HINO KENICHI

## (54) PHOTO-POLYMERIZABLE COMPOSITION FOR DENTAL USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photo-polymerizable composition for dental dental capable of steady adhering to dentin via a simple clinical operation by including (meth) acrylate-based monomer, a specific photo-polymerization initiator and water and forming the uniform solution at ordinary temperature.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) (meth)acrylate- based monomer of e.g. 2-hydroxyethylmethacrylate, (B) pref. a water-soluble acylphosphine oxide compound (e.g. a compound of the formula) as a photo-polymerization initiator of the formula  $R1-C(O)-P(O)(R2)-O-M^+$  (R1 is e.g. an alkyl; R2 is e.g. an alkyloxy; and M is e.g. a hydrogen ion), and (C) water in the ratios of pref. 90 to 5 wt.% of component A, 0.5 to 5 wt.% of component B and 30 to 70 wt.% of component C, followed by forming the uniform solution at ordinary temperature. The component A pref. comprises one or more kinds of monomers (e.g. 9-methacryloyloxynonyldihydrogen phosphate).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159621

(P 2 0 0 0 - 1 5 9 6 2 1 A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード (参考)
A61K 6/083	500	A61K 6/083	4C089
6/08		6/08	H

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-342460

(22) 出願日 平成10年12月2日 (1998. 12. 2)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 寺川 栄一

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 岡田 浩一

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 日野 憲一

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

Fターム (参考) 4C089 AA10 BC12 BD01 BD03 BD06

BD08 CA03 CA09

(54) 【発明の名称】 歯科用光重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】 歯質、特に象牙質への接着性に優れ、また、光重合性であるため、臨床操作が簡便な歯科用接着性組成物を提供することが出来る。

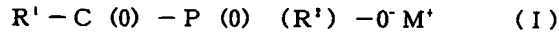
【解決手段】 少なくとも1種以上の (メタ) アクリレート系単量体、光重合開始剤および水を主要構成要素とする歯科用光重合性組成物であって、該光重合開始剤が水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物であり、該組成物が常温で均一溶液を形成することを特徴とする歯科用光重合性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリレート系単量体、光重合開始剤及び水を主要構成要素とする歯科用光重合性組成物であって、該光重合開始剤が水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物であり、該組成物が常温で均一溶液を形成することを特徴とする歯科用光重合性組成物。

【請求項2】 該 (メタ) アクリレート系単量体が、分子内に1個以上の酸性基を含有する (メタ) アクリレート系単量体を1種以上含む単量体である請求項1に記載の歯科用光重合性組成物。

【請求項3】 該光重合開始剤が、以下の一般式 (I)



(式中、 $R^1$ は、アルキル基、フェニル基 (水素原子の一部がアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい)、 $R^2$ は、アルキルオキシ基またはフェニル基

(水素原子の一部がアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい)、 $M^+$ は水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの等量、ビリジニウムイオン (芳香環が有機基で置換されていてもよい)、または、 $HN^+R^3R^4R^5$  (式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は同一または異なる有機基または水素原子) で示されるアンモニウムイオン) で示される、請求項1または請求項2に記載の歯科用光重合性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は歯科用光重合性組成物に関する。さらに詳しくは、歯質と、充填材料や着せメント等との間に高い接着性を実現させるための光重合性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 歯科治療の分野において、歯科用コンポジットレジンとは齲蝕部分を削除して出来た窩洞に充填する材料として広く用いられている。しかし、歯科用コンポジットレジンそのものには歯質に対する接着性が殆ど無いため、予め歯科用接着材を窩洞に塗布してから充填される。ここで歯科用接着材の歯質に対する接着力は予後に大きく影響し、接着力が不十分であると、修復物の脱落、修復物辺縁からの唾液やバクテリアの侵入 (辺縁漏洩) による歯髄刺激や二次カリエス、辺縁部からの変着色などの問題が生じることがあった。このため、歯科用接着材の開発においては、接着性を向上させる試みが従来より行われてきた。しかし、一般に歯質、特に象牙質はコラーゲン等の有機成分や水分に富むため、高い接着力およびその耐久性をもたせることが困難で、その接着力のさらなる向上が望まれている。

【0003】 一般に、象牙質に対する接着のメカニズムとしては、象牙質の成分であるコラーゲンに重合性単量体がしみ込み、その後、浸透した重合性単量体がコラーゲン内部で重合硬化して樹脂含浸層を形成し、強固な接着がなされるという考え方がある。このメカニズムにお

いて、より高い接着性を発現せしめる技術的ポイントは、①できるだけ多くの単量体を象牙質内部に浸透させること、および、②象牙質内部に浸透した重合性単量体をより強固に重合硬化させること、の二点が重要であると考えられている。

【0004】 前者の課題に対しては、歯質を脱灰する酸性成分と共に分散媒として水を使用し、さらに親水性モノマーを相当量配合して象牙質内部への単量体の浸透性を向上させる技術、いわゆるセルフエッチング型の接着性組成物を用いる技術が最近よく研究され、一定の効果が得られている。これらの水を含むセルフエッチング型の接着性組成物には、重合開始剤が配合されることが通常であるが、光重合性を付与する場合、光重合開始剤が配合される。かかる光重合開始剤としては、従来から良く知られたカンファーキノン/第3級アミン系が最も一般的である。一方、光硬化特性に優れ、変着色の少ない光重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物が知られている。セルフエッチング型の歯科用接着性組成物を開示する特開平7-82115号や特開平8-157318号の中にもその応用を示唆する記載が認められ、具体的には2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドが例示されている。

【0005】 ところが、上記のようなセルフエッチング型の歯科用接着剤において応用が具体的に示唆されているアシルホスフィンオキサイド化合物は、水への溶解性が殆ど無く、水を含むセルフエッチング型の接着性組成物に高い濃度で配合することができなかった。そのため、樹脂含浸相内部に浸透した単量体成分を、短時間の照射で十分に重合硬化させることが困難で、高い接着力が得られなかったり、あるいは照射時間が長くなって、臨床上操作性が劣ったりするという不都合があった。また、この問題を回避するため、該重合開始剤がある程度の量が溶解できるような組成を選択すると、組成物中の水や親水性モノマーの配合割合が少なくなざるを得ず、その結果、象牙質への重合性単量体の浸透性が不十分な組成物となり、高い接着性が得られなかった。この様に、従来知られているセルフエッチング型の歯科用接着剤の技術範囲内で光重合性組成物を設計しようとすると、操作性と歯質への接着力の面で改良の余地が多く残っているのが現状である。

【0006】 この問題に対する改良技術として、光重合開始剤にイオン性の基を持たせて、水への溶解度を上げる方法が考えられる。特開平57-197289号には、被覆材料、印刷インキ、不飽和ポリエステル成形材料または記録材料等の水性重合性組成物の光重合に有用な光重合開始剤として、イオン性の基を持った水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物が開示されている。しかし該文献には、該重合開始剤を用いた重合性組成物の、歯科用組成物への応用を具体的に示した記述はなく、特に歯質への接着性に特に優れた接着性組成物を与

えることを示唆する記述は認められない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の諸問題を解決するため、簡便な臨床操作方法で象牙質により強固に接着させることが可能な光重合性組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の問題点を解決するため鋭意検討を行った結果、水と重合性単量体よりなるセルフエッチング型の歯科用接着剤において、光重合開始剤として、水溶性のアシルホスフィンオキサイドを配合すると、歯質、特に象牙質への接着性が著しく向上することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、少なくとも1種以上の(メタ)アクリレート系単量体、光重合開始剤および水を主要構成要素とする歯科用光重合性組成物であって、該光重合開始剤が水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物であり、これらを含む組成物が常温で均一溶液を形成することを特徴とする歯科用光重合性組成物である。

【0009】本発明で用いられる(メタ)アクリレート系(本発明における(メタ)アクリレートの表記は、メタアクリレートとアクリレートの両者を包含する)の重合性単量体は、歯科材料において公知のものが何ら制限無く用いられ、その配合量は、本発明の組成物全体に対して90～5重量%の範囲である。これらの重合性単量体は、1種あるいは2種以上の組み合わせで用いられるが、なかでも、本発明の組成物の他の構成成分である水に対してある程度溶解するもの、即ち、常温での水への溶解度が5重量%以上の単量体が、歯質への浸透性と接着性を向上させる観点からより好適に用いられる。かかる(メタ)アクリレート系の重合性単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ソルビタンの(メタ)アクリル酸エステル、特開平7-316098に示された単量体、ポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ペンタトリスリトールジ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物等が挙げられる。

【0010】これらの化合物群の中で、より高い接着が得られる点でより好ましいものは、水溶性が高い化合物で、分子内に少なくとも1個以上の水酸基を有しかつ水への溶解度が10重量%以上のものであり、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリトールモノ(メタ)アクリレート等に代表される、ポリオールモノ(メタ)アクリ

レートである。この様な親水性の単量体の配合割合は、本発明の組成物において配合された(メタ)アクリレート単量体全体に対して多いほど好ましく、通常は単量体全体に対して50%重量以上の量が望ましい。

【0011】本発明においては、上記の水に対してある程度溶解性を有した(メタ)アクリレート単量体の他に、水に対する溶解度の高くない単量体も、本発明の重合性組成物が常温で均一溶液を形成する範囲内で配合することが出来る。かかる単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル(アルキルエステルの場合アルキル基の炭素数1～12、芳香族基を含むエステルでは炭素数6～12、これらの基にポリエチレングリコール鎖等の置換基を含むものはそれらの炭素数も含める)、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート(アルキレン基の炭素数2～20)、エチレングリコールオリゴマージ(メタ)アクリレート(2～10量体)、その他の多官能性の(メタ)アクリル酸エステル類や、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート2モルとジソシアネート1モルとの反応生成物であるウレタン(メタ)アクリル酸エステル類、例えば特公昭55-33687号や特開昭56-152408号に開示されるモノマー等が好適である。

【0012】具体的には、単官能の(メタ)アクリレートの例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-so-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート等がある。

【0013】二官能の(メタ)アクリレートの例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレン

グリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネンペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAグリシジルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAグリシジルジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、7,7,9-トリメチル-4,13-ジオキサ-3,14-ジオキソ-5,12-ジアザヘキサデカン-1,16-ジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸エステルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、

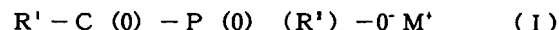
【0014】三官能以上のものとして、トリメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、さらにこれらのエチレンオキサイド変性された(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとメチルシクロヘキサンジイソシアネートとの反応生成物、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとメチルシクロヘキサンジイソシアネートとの反応生成物、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)との反応生成物、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとイソホロンジイソシアネートとの反応生成物、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとイソホロンジイソシアネートとの反応生成物、その他が挙げられる。これらの水に対する溶解度の高くない重合性単量体は、1種あるいは2種以上の組み合わせで用いられるが、本発明の歯科用組成物においては、構成成分の一つとして水を含み、かつ、常温で均一な溶液を形成する必要性があるため、組成物全体に占める配合量は多くない。通常は、前述の水への溶解度が5重量%以上の(メタ)アクリレート系単量体との組み合わせで用いられる。

【0015】本発明の組成物において、水は(メタ)アクリレート系単量体成分と重合開始剤成分を溶解し、被

着体である象牙質内部のコラーゲン層への浸透性を上げて接着性を上げるために必要な成分であり、その配合割合は、20~95重量%である。20重量%より少ないと浸透性が悪くなり、95重量%より多いと、単量体成分を歯質内に接着に十分な量で浸透させることができなくなり、いずれの場合も良好な接着力が得られない。好ましくは30~70重量%の範囲である。

【0016】(メタ)アクリレート系単量体、光重合開始剤および水より成る本発明の組成物においては、各成分が常温で均一に溶解した溶液状態である必要があるが、均一な溶液状態とするために、これらに加えて、水と相溶性があり常圧での沸点が200℃以下の有機溶剤がさらに添加されることがある。かかる有機溶剤としては、例えば、エタノール、メタノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン等が上げられる。これらの有機溶剤の添加は、本発明の組成物を被着体に塗布した後のエアブローによる乾燥を早める効果もある。これらの有機溶剤は組成物全体に対し、通常は50重量%を越えない範囲で添加される。また、同様にそれぞれの成分の相溶性を上げる目的で種々の界面活性剤も添加されることがある。

【0017】本発明の最大の特徴は、光重合開始剤の成分として、水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物を含有することにある。なお、ここで言う水溶性とは常温での水への溶解度が0.5重量%以上であることを言う。かかるアシルホスフィンオキサイドは、通常以下の一般式(I)で与えられる化合物が用いられる。



(式中、 $R^1$ は、アルキル基、フェニル基(水素原子の一部がアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい)、 $R^2$ は、アルキルオキシ基またはフェニル基(水素原子の一部がアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい)、 $M$ は水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの等量、ビリジニウムイオン(芳香環が有機基で置換されていてもよい)、または、 $HN^+R^3R^4R^5$ (式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は同一または異なる有機基または水素原子)で示されるアンモニウムイオン)

【0018】これらの中でも、 $R^1$ が2,4,6-トリメチルフェニル基で、 $R^2$ がフェニル基である化合物が、組成物中での保存安定性や色調安定性の点から特に好ましい。一方、 $M$ の例としては、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{++}$ 、 $Mg^{++}$ 、各種のアミンから誘導されるアンモニウムイオンがあげられ、アミンの例としては、アンモニア、トリメチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアニリン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノメタクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステル、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステ

ル、ジエタノールバラトルイジン等があげられる。この様な構造を有する水溶性アシルホスフィンオキシサイド化合物は、例えば特開平57-197286に開示された方法により合成することができる。また、アンモニウム塩やピリジニウム塩のように、有機アミンから誘導される塩の構造の場合は、本発明の歯科用組成物の構成成分である(メタ)アクリレート系単量体と水を混合して製造する際に、光重合開始剤の前駆体であるホスフィン酸とアミノ基またはピリジン基を有する対応する有機アミン化合物を同時に混合する方法により、水溶性のアシルホスフィン化合物を生成させる方法を採用することもできる。これらのアシルホスフィン化合物の配合量は、組成物全体に対し、0.1~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%である。

【0019】ところで、水溶性アシルホスフィンオキシサイドを配合した本発明の組成物が、歯質への接着性に優れる理由を現時点では十分に説明することはできないが、本発明者等は、歯質の主要成分であり水分を含んだコラーゲン内部への光重合触媒自身の拡散性及び浸透性が重要な要因として作用するのではないかと考えている。即ち、疎水性の重合開始剤は、親水性のコラーゲン内部へ浸透することは出来ないが、イオン性基を持つ親水性の重合開始剤は、歯質被着表面に塗布された後に、表面からコラーゲン内部に容易に浸透して重合開始剤自身がコラーゲン内部に到達し、被着体内部での単量体の重合が行われることにより、より強固な樹脂含浸層が形成されるものと推定している。

【0020】本発明における歯科用光重合性組成物の実施形態の一つとして、歯質への接着性をより高める観点から、(メタ)アクリレート系単量体の一つとして、分子内に酸性基を少なくとも1つ以上有する(メタ)アクリレート系単量体が用いられる。かかる酸性基を有する単量体は、リン酸残基、ホスホン酸基、ピロリン酸残基、チオリン酸残基、カルボン酸残基またはスルホン酸残基等の酸性基を有する化合物である。該化合物の具体例として、以下のものが挙げられる。リン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロイルオキシエicosilジハイドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2-ジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-プロモエチルリン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート等、およびこれらの酸塩化物。

【0021】ピロリン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、ピロリン酸ジ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)等、およびこれらの酸塩化物。チオリ

ン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンチオホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンチオホスフェート等、およびこれらの酸塩化物。

【0022】カルボン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、イソフタル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、N-(メタ)アクリロイル-5-アミノサリチル酸、4-ピニル安息香酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸無水物、5-(メタ)アクリロイルアミノペンチルカルボン酸、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸等およびこれらの酸塩化物。スルホン酸基を有する化合物としてスチレンスルホン酸等を挙げることができる。

【0023】これらの化合物の中でもとりわけ接着増強効果の大きい化合物群は、リン酸誘導体であり、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネートが代表例である。これらの酸性基を有するビニル化合物は1種または複数を適宜併用しても良い。これらの酸性基を有するモノマーの添加量は、0.1~50重量%、より好ましくは、1~30重量%の範囲である。本発明の組成物においては、さらに、粘稠度の調整や歯質との親和性をより向上させて接着性を改善する目的で、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の重合体であるポリカルボン酸化合物を添加することもある。

【0024】本発明の接着性組成物は光重合性であるため、そのまま1液型の接着性組成物として用いることが通常であるが、さらに、適当な化学重合触媒と組み合わせ、光/化学重合可能なデュアルキュア型として用いることもできる。この様な場合、酸化/還元系触媒が採用され、酸化剤と還元剤が別々に包装された2液型となり、使用時に混合して臨床に供される。酸化剤としては、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の有機過酸化物が用いられる。還元剤としては三級アミンや有機スルフィン酸塩が用いられる。

【0025】本発明の組成物においては、被着体塗布時の組成物の塗布性を調整するために、フィラーが添加されることもある。フィラーの例としては、アエロジルのような微細無機フィラー、ポリメチルメタクリレート、有機無機複合フィラー、シリカ、アルミナ、タルク、バリウムガラス、ジルコニアガラス等が用いられる。また、必要に応じて、重合禁止剤、紫外線吸収剤、着色剤等がさらに添加されることがある。さらには、殺菌性を

付与する目的で、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルビリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する抗菌性重合性単量体が配合されることもある。

【0026】本発明の光重合性組成物は、コンボジットレジン、充填用グラスアイオノマー、コンボマー、アマルガムの充填の際に使用される接着剤や、接着性レジンセメント、レジンセメント、グラスアイオノマーセメント、リン酸亜鉛セメント、ポリカルボキシレートセメント、シリケートセメント、ユージノールセメント等で歯冠補綴物を口腔内に合着する際に組み合わせる接着剤として使用される。なお、本発明の組成物を被着体に塗布後、そのまま上記の材料で処置する場合もあるが、本発明の組成物を接着性プライマーとして被着面に作用させた後、さらに、別の重合性単量体組成物からなるボンディング組成物を塗布する手法、すなわち、プライマー組成物とボンディング組成物とからなる接着剤システムとして用いる方法もある。このような場合、本発明の組成物をプライマーとして被着面に塗布後、光照射により硬化させた後にボンディング組成物を塗布してさらに重合させる。なお、ボンディング組成物が光重合性であれば、プライマーを塗布し、その上に該ボンディング組成物を塗布した後に、光照射を行う手法もある。

【0027】なお、かかる光重合性の歯科用接着剤システムとして用いる場合、本発明の光重合性組成物をプライマーとして使用した場合に、特に好ましい組み合わせとなるボンディング組成物は、アシルホスフィンオキシサイド化合物及び重合性単量体を配合したボンディング組成物であり、かかるアシルホスフィンオキシサイド化合物としては、本発明で用いられる水溶性のアシルホスフィンオキシサイドの他、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシサイド等の水溶性のない化合物も好適に用いられる。本発明の組成物のプライマーを上記のボンディング組成物と組み合わせることで、歯質への接着性がより優れると共に、ボンディング組成物の硬化物の変色が少なくなり、修復物辺縁部に望ましくない変着色が生じることがなく、さらに、光照射時間が短縮されて臨床操作の容易な、非常に有用な接着システムとすることが出来る。

【0028】

【実施例】以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお以下の実施例で使用した略記号はそれぞれ次の化合物を示す。

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

NDP: 9-メタクリロイルオキシノニルジハイドジェンフォスフェート

MDP: 10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンフォスフェート

UDMA: [2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)]ジメタクリレート

TMDPO: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド

10 CQ: カンファーキノン

DMAEM: N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート

GM: グリセリンモノメタクリレート

3G: トリエチレングリコールジメタクリレート

EDP: 2-メタクリロイルオキシエチルジハイドロジェンフォスフェート

4-AET: 4-アクリロイルオキシエチルトリメリット酸

【0029】実施例1~5

20 重合性単量体としてHEMAを30重量部、酸性基を有するビニル化合物としてNDPを10重量部、水60重量部、および光重合開始剤として表1に示した種々の化合物2重量部とを、混合して均一に溶解し、本発明の光重合性組成物(プライマー)を調製した。次に、ボンディング組成物として、UDMAを50重量部、HEMAを30重量部、3Gを10重量部、MDPを10重量部、TMDPOを1重量部混合して溶解し、ボンディング組成物を調製した。該組成物を用いて、以下の方法により、光硬化時間と歯質に対する接着強度を測定した。

30 【0030】(組成物の光硬化時間の測定法) 該プライマー組成物の光硬化時間を、以下のようにして測定した。可視光線照射器(ライテルII、群馬ウシオ電機(株))の光照射口上にカバーガラスをテープで固定し、カバーガラス上に直径4mmの穴の空いたワッシャーを静置した後、該プライマー組成物をワッシャーの穴に入れ、組成物中央に熱電対を挿入した。ライテルIIから光照射すると同時に、挿入した熱電対によって温度変化を追跡し、組成物の温度が最高値を示した時点(ピークの頂点)をもって光硬化時間とみなした。得られた結果を表1に示した。表1に示した光硬化時間の値は3回の測定時間の平均値である。

40 【0031】(引張接着強度の測定法) また、該プライマー組成物を用いた牛歯象牙質への引張接着強度を、以下のようにして測定した。#1000の研磨紙で研磨した牛歯象牙質面に対して、直径3mmの穴の空いたテープを貼って接着面を設定した。該表面に上記のプライマー組成物を塗布し、30秒間放置してから歯科用エアシリンジで軽くエアブローした。引き続き、上記のボンディング組成物を筆で塗布し、ライテルIIを用いて可視光線を20秒間照射して、光重合を行った。さらにその上



に歯科用コンポジットレジン（クリアフィルAP-X、（株）クラレ製）を1mmの厚さで積層して、可視光線を40秒間照射して光硬化させた。硬化したコンポジットレジン表面をサンドブラスト処理した後、ステンレス棒を歯科用接着性セメント（パナビア21、（株）クラレ製）で接着し、接着試験片を作成した。接着試験片は37℃水中に24時間浸漬後、インストロン引張試験機

（クロスヘッドスピード速度2mm/min）で引張接着強度を測定した。得られた結果を表1に示した。表1に示した引張接着強度の値は5個の試験片の平均値である。

【0032】

【表1】

	光重合開始剤		光硬化時間（秒）	引張接着強度（MPa）
	化学構造式	名称		
実施例 1		ナトリウムトリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド	70	24
実施例 2		カリウムトリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド	72	23
実施例 3		トリエチルアンモニウムトリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド	80	16
実施例 4		トリエチルアンモニウムトリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド-p-エトキシカルボニルフェニル誘導体	75	18
実施例 5		トリエチルアンモニウムトリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド-p-メチルビニルカルバモイルフェニル誘導体	85	17
比較例 1	なし	なし	—	6
比較例 2	TMDPO	TMDPO	100	10
比較例 3	CQ/DMAEM	CQ/DMAEM	355	8

#### 【0033】比較例1

実施例1において、光重合開始剤を配合しないプライマー組成物を調製した。これをプライマーとして用いて、実施例1と同様に牛歯象牙質への引張接着強度と光硬化

時間測定した結果を、あわせて表1に示した。

#### 【0034】比較例2

光重合開始剤を水溶性のないアシルフォスフィン化合物であるTMDPOに代えた以外は実施例1と同様なプラ

13

イマー組成物を調製したが、TMDPOが全て溶解しなかった。この懸濁液をそのままプライマーとして用いて実施例1と同様に接着試験を行った結果を、あわせて表1に示した。

### 【0035】比較例3

光重合開始剤をカンファーキノン1重量部、2-(N,N-ジメチルアミノエチル)メタクリレート1重量部を配合した以外は実施例1と同様なプライマー組成物の調製を行ったが、該光重合開始剤は全て溶解しなかった。この懸濁液をそのまま実施例1と同様にプライマーとして用いて接着試験を行った結果を、あわせて表1に示した。

### 【0036】実施例6～10および比較例4

表2に示した(メタ)アクリレート系重合性単量体、酸性基を有する(メタ)アクリレート系単量体、および、実施例1と同じ光重合開始剤を、それぞれ表2に示した配合量でプライマー組成物を調製し、実施例1で用いたボンディング組成物と組み合わせて、同様に接着強度を測定した。結果をあわせて表2に示した。

### 【0037】

【表2】

20

14

比較例、実施例NO.		実施例6	比較例4	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
組	水	60	0	60	50	60	60
	(メタ)アクリレート系単量体	40	75	30	30	30	30
	酸性基を有する(メタ)アクリレート系単量体				5		
	光重合開始剤	0	25	10	15	10	10
成		2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
接着強度 (MPa)		14	2	21	19	18	18

### 【0038】実施例11

水30重量部、HEMA40重量部、3G10重量部、MDP10重量部、エタノール10重量部、光重合開始剤として、実施例1と同じ水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物0.2重量部をそれぞれ混合して均一に溶解し、プライマー組成物を調製した。実施例1で用いたボンディング組成物と組み合わせて、同様に接着強度を測定したところ、16MPaの接着強度が得られた。

### 【0039】比較例5

50 実施例11において、光重合開始剤として、水溶性のな

いアシルホスフィンオキサイド化合物であるTMDPOを用いた以外は、実施例11と同じ手順で各成分が均一に溶解したプライマー組成物を調製し、同様な方法で接

着強度を測定すると、接着強度は9MPaに過ぎなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**